

두부 製造 工程中 Calcium 鹽의 行動과 分布*

第二報. 전기 전도도법을 이용한 두부제조 공정중 Ca염의 수지

李 春 基·任 尚 彬·全 在 根

서울大學校 農科大學 食品工學科

(1985년 3월 5일 수리)

Transport and Distribution of Calcium Salts in

Tofu Manufacturing Process

Part II. Mass Balances of Calcium Salt during Tofu Manufacturing
Processes by Conductometric Method

Chon-Ki Lee, Sang-Bin Yim, and Jae-Kun Chun

Department of Food Science & Technology, College of Agriculture,
Seoul National University, Suwon, Korea

Abstract

The mass balances of calcium salts during the manufacturing processes of Tofu were established by conductometric method and chemical analysis method. During the manufacturing processes of soy milk and Tofu, 66% of solid and 63% of calcium was transferred from soy-bean to the soy milk, and 47.8% of total solid from soy-bean was transferred to the Tofu, respectively.

When the CaCl_2 was used as coagulant, calcium contents in Tofu (Y_{Tofu} , mg.Ca/g.Tofu, wet basis) and drained solution ($Y_{\text{drained soln}}$, mg.Ca/ml.drained soln.) were linearly increased with the amounts of CaCl_2 (C, g.CaCl₂/ml.soy milk) added in soy milk, and correlative equations between them were obtained as

$$Y_{\text{Tofu}} = 0.3369 C + 1.2689$$

for Tofu (moisture content: $81.5 \pm 0.5\%$) with $r = 0.9898$, and

$$Y_{\text{drained soln}} = 0.2899C + 0.0399$$

for drained solution with $r = 0.9991$.

It was proved that conductometric method was reasonably applicable to the measurement of calcium contents of the products from every processes of Tofu manufacture except soy-bean. However the conductometric method was not recomendable in the case of CaSO_4 as coagulant due to its low solubility and uneven distribution in soy milk and Tofu tissue.

* 이 논문은 1984년도 문교부 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.

서 론

두부의 제조공정을 두유의 조제, 응고제의 첨가 및 성형의 3단계로 구분하였을 때, 이들 공정중 가장 중요한 단계가 대두단백질 침전을 위해 응고제를 첨가하는 단계이다.

침전에 사용되는 응고제로 써는 Ca염이 가장 널리 쓰이고 있는데, Lu²⁺ 등은 대두단백질에 여러 가지 Ca화합물을 첨가하였을 때 이들 Ca염들의 침전 특성에 대하여, Tsai³⁾ 등은 응고제 침가능도와 두부의 부피와의 관계에 대하여, Saio⁴⁾ 등은 응고제 침가능도와 두부의 경도(hardness)와의 관계에 대하여 보고하였다.

한편, 대두단백질의 침전기작에 대하여 Saio^{5~6)} 등은 단백질-Ca-phytic acid간의 결합을, Appu-Rao^{7~10)} 등은 대두단백질 중 7S 성분 및 11S 성분과 Ca, Mg, Zn 등의 2가 염과의 결합에 대하여, Sakakibara¹¹⁾ 등은 대두단백질 중 11S 성분과 Ca이온간의 결합을 규명하였다.

그러나 응고제 첨가량에 따른 두부중 전류 응고제량에 대한 자료는 많지 않다. 著者¹²⁾ 등은 두부중 염류의 전기전도도 측정방법을 발표한 바 있는데, 同 방법을 화학적 분석방법과 병행하여 두부의 제조공정중 Calcium염의 측정과 물질 및 Calcium염의 성분수지를 확립하는데 응용하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료 및 시약

두부의 재료인 大豆는 시중에서 구입한 白太品种을 사용하였으며, 응고제로 써는 CaCl₂와 CaSO₄ 시약급을 사용하였다.

기타 분석에 사용된 시약들은 특급 및 일급을 사용하였다.

2. 두부의 제조 방법

대두 500g을 수세한 후 1.25l의 증류수를 가하여 침지콩의 무게가 1,250g 정도 되도록 상온에서 5~6시간 침지한 것을 증류수 2.5l로 여러번 나누어 가면서 blender로 3분간 마쇄하여 두미를 얻었다. 두미는 3l의 증류수를 가한 후 가열하였고, 끓기 시작한 후 5분정도 유지한 다음, 곧 여과하여 5l 정도의 두유를 얻었다. 두부는 90°C의 두유에 일정량의 CaSO₄와 CaCl₂ 용액을 저어주면서 첨

가한 후 5분간 정착하여 응고시킨 것을 성형틀(10.4×10.4×7.6cm)에 넣고 여러가지 압력조건(544.3Pa, 942.4Pa, 1265.1Pa, 1586.7Pa)에서 각각 10분간 성형하여 제조하였다.

3. 두부중 Ca염 농도 측정

두부중 Ca염은 KMnO₄ 적정법¹²⁾과 전기 전도도법¹³⁾에 의하여 측정하였다.

(1) KMnO₄ 적정법 : 두부를 마쇄하여 105°C에서 8시간 친고한 것을 AOAC방법¹²⁾에 준하여 Ca농도를 정량하였다.

(2) 전기전도도법 : 두부를 19°C로 온도평형을 이룬다음 두부에 전극을 수직으로 꽂아 전기 전도도를 측정하였다. 전극은 저자 등이 제작한 electrode¹³⁾(두께 : 0.35mm, 면적 : 12.9mm×8.45mm, 전극간 거리 : 4.5mm)를 사용하였다.

결과 및 고찰

1. 두부의 제조공정중 Ca염 및 성분수지

화학적 분석방법을 사용하여 두유가 제조되기까지 Ca염 및 물질의收支를 보면, Fig. 1)과 같이 Ca함량이 280.54mg% (건물기준) 함유된 대두에 12.5배 (중량비)의 물을 첨가하여 두유를 제조하였을 때 총고형분 중 66%가 Ca은 63%가 두유로 이동되었다.

이와같은 결과로부터 분석상의 오차를 감안할 때 Ca의 이행률은 고형분의 이행률과 거의 동일하다고 볼 수 있다.

다음 Fig. 2)는 전극을 사용하여 얻은 결과로써 두유제조 과정중 가수량을 달리하여 얻은 두유에서 전기전도도와 고형분량 및 Ca 함량간의 관계를 본 것이다.

그 결과 전기전도도(X, mho)와 두유중 Ca 함량(C, g/ml) 및 가용성 고형분의 함량(S, g/ml) 간에는 직선관계를 보였고, 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있었다.

$$C = 0.021X - 8.4 \times 10^{-6} \quad \dots(1)$$

$$S = 8.24X - 3.296 \times 10^{-3} \quad \dots(2)$$

(1)과 (2)식의 관계는 전기전도도 값으로서 Ca과 고형분 함량을 나타낼 수 있음을 뜻하는데, 예컨대 두유제조 과정에서 여러수준의 加水比에서 고형분에 대한 Ca 함량비(C/S)를 아는데 이용할 수 있다. 실제로 대두에 대한 加水比를 1~20배의 범위에서 C/S 값을 측정한 결과 2.54854×10^{-3} 로

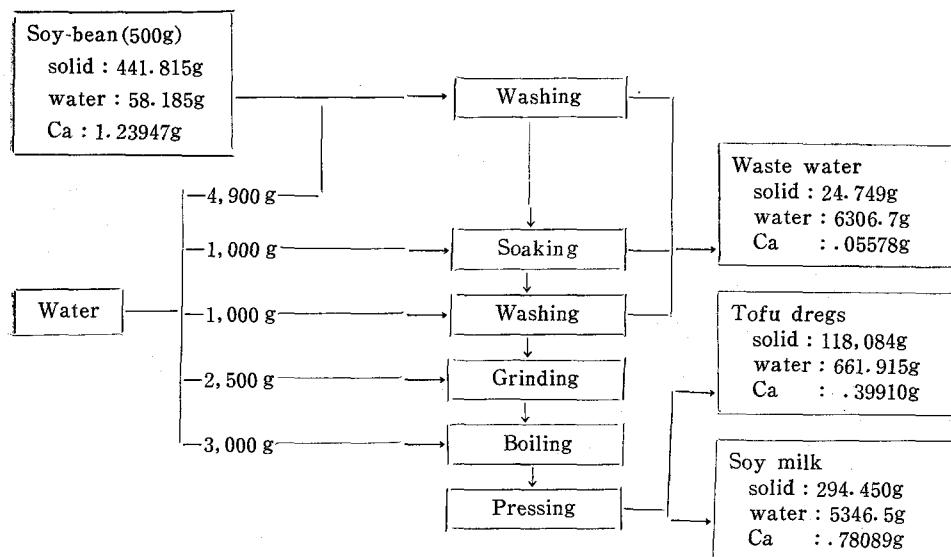


Fig. 1. Mass balance during soy milk preparation from soy-bean.

일정한 값을 나타내었다. 이와 같은 사실로부터 대두중 들어있는 Ca이온은 거의 가용성 고형분과 결합된 형태로 존재하거나, 또는 결합여부는 모른다해도 추출과정에서 고형분 함량에 비례해서 추출된다고 생각할 수 있다.

두유로 이행되는 Ca의 함량이 63% (Fig. 1 참고)에 달한다는 것은, 그 함량이 두부의 응고에 필요로 하는 응고제 철가량의 1/4배나 된다는 점에서 중요한 의미를 갖는다. 따라서 두부중의 Ca 함량을 전기전도도 법으로 간편하게 측정할 수 있

다면 응고제의, 철가량을 결정하는데 도움이 될 것이다. (1) 식의 경우 저자¹³⁾등이 발표한 CaCl_2 표준수용액에서의 결과와 거의 일치하였고, 단지 상수값이 낮을 뿐이었다. 이는 두유가 Ca염 이온이외의 타금속 이온들을 포함하고 있지만, 그 대신 다량의 단백질 입자들이 부유된 상태이기 때문에 전도도에 저항을 주고 있는 것으로 생각된다. 그러나 이와 같은 他 금속 이온의 존재에도 불구하고 직선적 관계를 얻을 수 있다는 사실은 두유중의 Ca 염의 함량을 전도도법에 의해 정량적으로 측정할 수 있음을 의미한다. 따라서 전극을 이용한 전기전도도 측정방법은 두유중 Ca염의 함량은 물론 가용성 고형분 함량을 예측하는 데 충분히 이용할 수 있다고 본다.

2) 응고 및 성형과정중 Ca염 및 물질 수지

전기전도도 방법을 Ca염을 첨가하여 응고된 상태에서도 적용할 수 있는지를 알아보기 위하여 고형분과 Ca의 함량이 각각 5.447% (W/W), 0.01403% (W/W)인 두유에 CaCl_2 0.183% (W/W) 첨가하여 두부를 제조하고, 각각 19°C에서 전기 전도도를 측정한 결과는 KMnO_4 방법에 의한 분석 결과와 비교적 잘 일치하였으며 Fig. 3)과 같았다.

그 결과 대두의 총고형분 중 47.8%가 두부로 이전되고, CaCl_2 를 응고제로써 두유에 0.183% (W/W) 첨가하였을 때 Ca염의 44.8%가 두부중으로 이

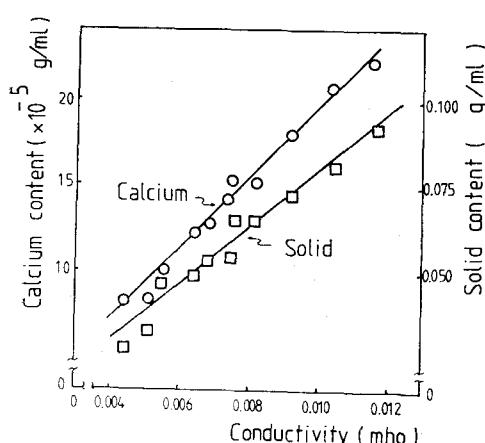


Fig. 2. Relationship between the conductivity and components of soy milk.

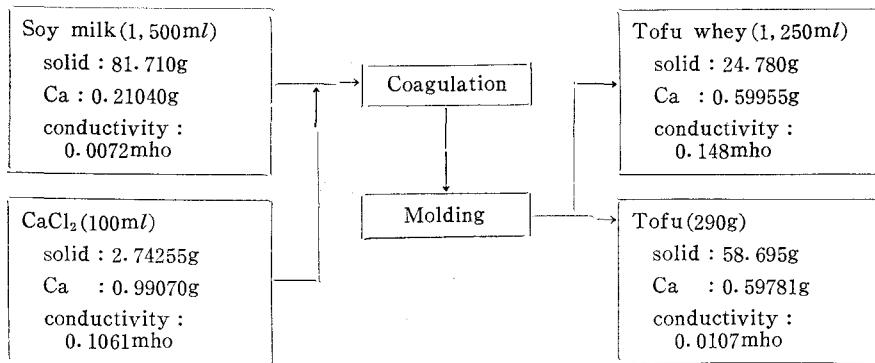


Fig. 3. Mass balance during Tofu manufacture from soy milk.

동음을 알 수 있었다. 즉 257.5mg%의 Ca를 포함한 두유로부터 제조된 두부는 1018.5mg%의 Ca 함량을 보아므로써 두유에 대하여 약 4배 가량의 Ca를 더 포함하고 있다.

또한 전기전도도법과 화학적 분석방법에 의한 결과와 비교하였을 때 상호간의 오차는 두유의 경우 3.04%, 순물의 경우 7.64%였고, 두부에서는 6.39%이었다. 물론 이들 오차는 표준 수용액 오차(0.1%)에 비하면 큰 값이지만, 분석방법의 간편성과 신속성을 감안할 때 그리고 두부 조직이 반고체 상태라는 것을 고려하면 그 정확성은 상당히 높은 것이라고 볼 수 있겠다.

따라서 두부제조 공정에서 전기전도도 방법에 의한 Ca염 분석에 활용할 수 있는 범위는 원료 대두를 제외한 모든 관련 공정에 적용할 수 있음을 뜻한다.

2. Ca염의 첨가농도에 따른 두부 및 순물중 Ca 함량

응고제 첨가량에 따른 두부 및 순물중의 Ca의 이행량을 보기 위해 CaCl_2 의 첨가농도를 달리해서 만들어진 두부 및 순물중의 Ca 농도를 전기전도도법과 화학분석방법을 사용하여 측정한 결과는 Fig. 4) 및 Fig. 5)와 같았다.

그 결과 전기전도도법에 의해 측정된 Ca함량과 화학적 방법에 의해 구한 Ca 함량 간에는 7%의 오차범위에서 잘 일치하였다.

또한 응고제 첨가량과 두부중 Ca농도(Y_{Tofu} ; mg·Ca/g·Tofu, wet basis) 및 순물중 Ca 농도($Y_{\text{drained soln}}$; mg·Ca/ml·drained soln.)간에는 다음 (4), (5) 식과 같이 CaCl_2 의 첨가량(C , mg· CaCl_2 -ml·soy milk)에 비례하여 0.006~0.04M 범위에서 두부를 응고시켰을 때 직선적으로 증가함

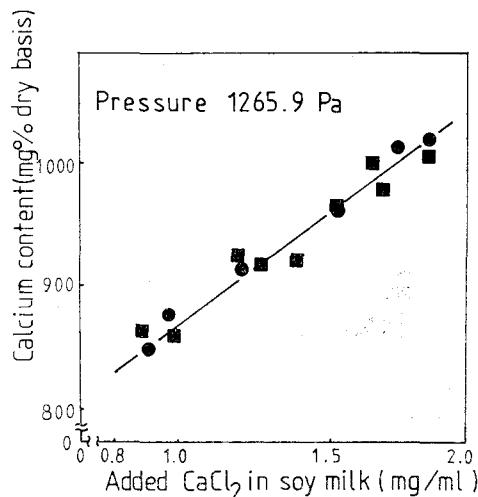


Fig. 4. Relationship between calcium content of Tofu and CaCl_2 concentration added in soy milk.

- : measured by KMnO_4 titration
- : measured by conductometer

을 보였다. 이때 두부중 수분 함량은 $81 \pm 0.5\%$ 였다.

$$Y_{\text{Tofu}} = 0.3369C + 1.2689 \quad \dots (4)$$

$$Y_{\text{drained soln}} = 0.2899C + 0.0399 \quad \dots (5)$$

이상의 식들은 Ca염의 첨가농도와 두부 및 순물 중 Ca 농도와의 관계에서 얻은 것으로 비례상수 값에 차이를 발견할 수 있었고 두부의 경우가 순물의 경우보다 1.162배 ($33.69/28.99$) 높았다. 이는 Ca염의 첨가농도가 증가할수록 순물에 비하여 두부중에 존재하는 Ca염의 농도가 더욱 높아짐을 뜻한데, 이와 같은 결과는 아마도 두부응고시 대두 단백과의 결합에서 기인한다고 볼수 있다. Saio⁶ 등은 대두의 11S 단백질에서 질소 1mg당 최고 4.5μmole의 Ca 이온과 결합이 가능하다고 보고한

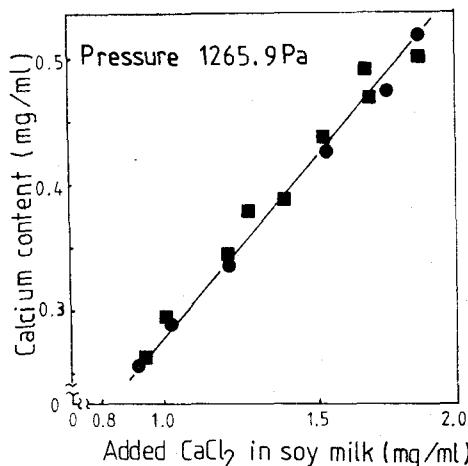


Fig. 5. Relationship between calcium content of drained solution and CaCl_2 concentration added in soy milk.
● : measured by KMnO_4 titration
■ : measured by conductometer

바 있다. 또한 Appu Rao^{8~10)} 등은 11S와 7S 분획 성분의 단백질에서는 Ca 염과의 결합은 아미노산 중 histidine의 imidazole 기에서 일어나며, 대두 단백질에서는 핵산, 인산염, 그리고 (-) 전하의 탄수화물과도 결합이 일어난다고 보고하였다.

2) CaSO_4 를 응고제로 첨가하였을 때 순물 및 두부 중 Ca 농도

응고제로써 CaSO_4 를 첨가하여 만들어진 두부 및 순물 중의 Ca 농도는 Fig. 6과 같다.

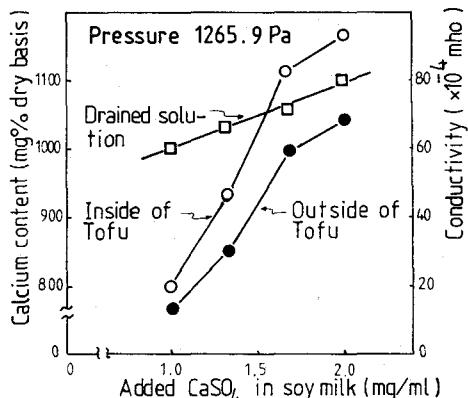


Fig. 6. Relationships between the calcium contents in Tofu and drained solution and the CaSO_4 concentration added in soy milk.

그 결과 두부 및 순물 중의 Ca 농도는 CaSO_4 의 첨가량이 증가할수록 높게 나타났다. 그러나 두부에서 증가 경향은 CaCl_2 의 경우와 같이 적선적 비례관계를 얻을 수 없었고,同一 첨가농도에서도 두부의 부위에 따라서 차이가 있었으며, 그 차는 첨가농도가 높을수록 크게 나타났다. 이러한 결과는 CaSO_4 의 낮은 용해도에서 기인하는 것으로 여겨진다.

실제로 CaSO_4 가 너무 많은 양 첨가될 경우에는 두부 조직 내에서 非溶解된 CaSO_4 의 입자를 발견할 수 있었다. 이와 같은 경우 脱鹽을 위한 수세공정에 소요되는 시간과, 세척수의 사용량이 훨씬 높을 것이다. 따라서 전기전도도법은 CaSO_4 를 응고제로 사용한 경우는 적용하기 곤란할 것이다.

한편 CaCl_2 를 응고제로 사용하는 업체도 상당수에 이르며, 응고특성의 우수성 및 두부 중 응고제의 분포가 균일하며 수세과정 중 脱鹽이 용이한 점을 감안할 때 앞으로 CaCl_2 를 사용하는 경향이 늘어날 것으로 본다. 이와 같은 경우 전기전도도 측정법을 적용하므로써 두부 제조공정 중 응고제의 농도와 제품 중 Ca 염의 함량 및 수세공정 중 脱鹽 정도를 조사하는 데 충분히 활용할 수 있을 것으로 본다.

초 록

전기전도도법과 화학적 분석 방법을 병행하여 두부의 제조공정 중 Ca 염의 수지를 분석하였다.

전기전도도법에 의한 Ca 염의 收支分析이 CaSO_4 를 응고제로 사용한 경우에는 불가능하였으나, CaCl_2 를 응고제로 사용한 경우에는 화학적 방법에 의해 구한 것과 잘 일치하였다.

두유 및 두부의 제조공정 중 대두에서 두유로 이동되는 고형분량과 Ca 량은 각각 66%, 63%였고, 대두에서 두부로 이행되는 고형분은 47.8%였다.

CaCl_2 를 응고제로 사용한 경우 두부 중 Ca 농도 (Y_{Tofu} , mg·Ca/g·Tofu, wet basis) 및 순물 중 Ca 농도 ($Y_{\text{drained soln}}$, mg·Ca/ml·drained soln)는 두유 중 첨가되는 CaCl_2 의 량 (C , mg· CaCl_2 /ml·soy milk)에 비례해서 증가하였고, $81 \pm 0.5\%$ 의 수분을 포함한 두부에 대하여 $r=0.9898$ 에서의 관계를

$$Y_{\text{Tofu}} = 0.3369C + 1.2689$$

얻었고, 순물에 대해서는 $r=0.9991$ 에서

$$Y_{\text{drained soln}} = 0.2899C + 0.0399$$

의 관계를 보였다.

CaCl_2 를 응고제로 사용할 경우 원료대두를 제외한 모든 공정에서 전기전도도 법에 의해 Ca 농도를 측정할 수 있음이 밝혀졌다.

참 고 문 헌

1. Watanabe, T.: Research into the standardization of the Tofu making process, National Food Research Institute, (1964), Quoted in Shurtleff, W. and Aoyagi, A.: "Tofu and soy milk production, the book of Tofu, Vol. 2", New Age Food Center, Lafayette, CA. (1979).
2. Lu, J.Y., Carter, E. and Chang, R.A.: J. of Food Sci., 45 : 32(1980).
3. Tsai, S.J., Lan, C.Y. Kaio, C.S., and Chen, S.C.: J. of Food Sci., 46 : 1734(1981).
4. Saio, K.: Cereal Foods World, 24 : 342 (1979).
5. Saio, K., Koyama, E. and Watanabe, T.: Agri. Biol. Chem., 31 : 1195(1967).
6. Saio, K., Koyama, E. and Watanabe, T.: Agri. Biol. Chem., 32 : 448(1968).
7. Appu Rao, A.G. and Narasinga Rao, M.S.: J. of Agri. Food Chem., 23 : 657(1975).
8. Appu Rao, A.G. and Narasinga Rao, M.S.: Cereal chem., 52 : 21(1975).
9. Appu Rao, A.G. and Narasinga Rao, M.S.: J. of Agri. Food Chem., 24 : 437(1976).
10. Appu Rao, A.G. and Narasinga Rao, M.S.: J. of Agri. Food Chem., 24 : 290(1976).
11. Sakakibara, M. and Nokuchi, H.: Agri. Biol. Chem., 41 : 1575(1977).
12. AOAC: "Official Methods of Analysis", 13th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C. (1980).
13. Chun, J.K., Yim, S.B. and Lee, C.K.: J. Korean Agri. Chem. Soci., 8(1) : 1(1985).